

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-185527

(43)Date of publication of application : 19.07.1990

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 01-297769

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 17.11.1989

(72)Inventor : SCHMIDT MANFRED
ARLT WOLFGANG
TRESPER ERHARD
RUESSELER WOLFGANG

(30)Priority

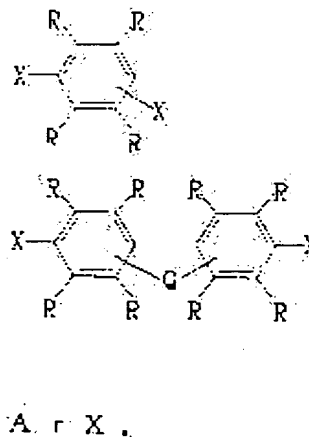
Priority number : 88 3839441 Priority date : 23.11.1988 Priority country : DE

(54) PROCESS FOR PRODUCTION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT, OPTIONALLY BRANCHED POLYARYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide high molecular weight polyarylene sulfides having a reduced content of extractable oligomer constituents by reacting (hetero) aromatic dihalogen compounds, specific aromatic halides, alkali sulfides and the like.

CONSTITUTION: High molecular weight, optionally branched polyarylene sulfides are produced by reacting (A) (hetero) aromatic dihalogen compounds of formula I and/or formula II (X is a halogen, R is H or a 1-20C alkyl, a 6-24C aryl or the like, on condition that two substituent groups, R, located at relative ortho- positions are bonded to produce an aromatic or heterocyclic ring; Q is a group having two bondings, for example, Ar, O, CO or the like, where Ar is a 6-24C aromatic group), (B) 0-5 mole % with the base of component A, aromatic tri- or tetra-halogen compounds of formula III (Ar is an aromatic or heterocyclic group containing 6-24 ring atoms; X is cited above, (n) is 3 or 4) and (C) 50-100 mole % of alkali sulfides and 0-50 mole% of alkali hydrogen sulfides, at a designated ratio, in the presence of a catalyst and/or a co-solvent, optionally, in (D) an organic solvent. At that time, the aqueous solution C and the solution of compound A in solvent D are mixed at the temperature over 212° C and reacted, then, unreacted materials are removed.



A r X .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-185527

⑬ Int. Cl.⁵
C 08 G 75/02

識別記号
NTX

庁内整理番号
8830-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)7月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 高分子量の随時分岐したポリアリーレンスルフィドの製造方法

⑯ 特 願 平1-297769

⑰ 出 願 平1(1989)11月17日

優先権主張 ⑱ 1988年11月23日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3839441.3

㉑ 発 明 者 マンフレート・シュミット
ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト・エーリツヒークラウゼナー-シュトラッセ 37
㉒ 発 明 者 ボルフガング・アルルト
ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト1・シエーンバッツサーシュトラッセ 230ツエー
㉓ 発 明 者 エアハルト・トレスパー
ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト・メルザーシュトラッセ 394
㉔ 出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国レーフエルクーゼン(番地なし)
㉕ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉
最終頁に続く

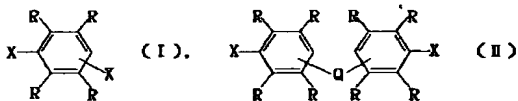
明 細 書

1. 発明の名称

高分子量の随時分岐したポリアリーレンスルフィドの製造方法

2. 特許請求の範囲

1) a) 式(I)及び/または(II)



[式中、

Xは、ハロゲン、例えば塩素または臭素であり、

Rは、同一または異なっていてそして水素、
C₁₋₂₀アルキル、C₆₋₂₀シクロアルキル、
C₆₋₂₄アリール、C₇₋₂₄アルキルアリール及び
C₇₋₂₄アリールアルキルを表すか；あるいは
お互いにオルト位にある二つの置換基Rは、
結合して芳香族、または3までのヘテロ原子、
例えばN、OまたはSを含む複素環式環を生
成し、そして

Qは、化学結合、二つの結合を有する基、
例えば-Ar-、-O-、-S-、-SO-、
-SO₂-、-(CR₂)_n-、-CO-、-CO-
-Ar-CO-、-CO-NH-、-CO-
NH-Ar-NH-CO-を表し、ここでR
は上で定義された通りであり、Arは二つの
結合を有するC₆₋₂₄芳香族基でありそしてm
は1~24の整数である]
に対応する一またはそれ以上の(ヘテロ)芳
香族ジハロゲン化合物、及び

b) 式(I)及び/または(II)の芳香族ジハロゲ
ン化合物の和を基にして0~5モル%そして好
ましくは0~1.25モル%の、式(III)



[式中、

Arは、6~24の環原子を含む芳香族の、
あるいは6~24の環原子を含みそして3ま
での環のC原子がヘテロ原子、例えばN、O、
Sによって置換されていてよい複素環式基で
あり、

Xは、ハロゲン、例えば臭素または塩素を表し、そして

nは、数3または4である]

に対応する芳香族トリハロゲンまたはテトラハロゲン化合物、及び

- c) 50~100モル%の硫化アルカリ、例えば硫化ナトリウムまたはカリウム、及び0~50モル%の硫化水素アルカリ、例えば硫化水素ナトリウムまたはカリウム

[ここで(a+b):cのモル比は0.75:1~1.15:1そして好ましくは0.90:1~1.1:1である]

からの、

- d) 有機溶媒中での、随時触媒及び/または共溶媒の存在下での

高分子量の、随時分岐したポリアリーレンスルフィド、好ましくはポリフェニレンスルフィドの製造方法であって、

- c)対有機溶媒d)のモル比は1:1.9~1:1.0の範囲内そして好ましくは1:1.8~1:1.3の範囲内であり、

-3-

によって製造される。

ポリアリーレンスルフィド(PAS)及びそれらの製造は知られている(例えばUS-P 3,354,129、EP-A 171 021参照)。

PASは高温に耐えるポリマーである。それらは主に電気及び電子分野において使用される。このような応用は、ポリマーの純度及び安定性に厳しい要求を課す。

ハロゲン化アルカリの脱離によって生成されるポリアリーレンスルフィドは、抽出できる低分子量のオリゴマーを含む可能性がある。

高い含量の抽出できるオリゴマーを有するポリアリーレンスルフィドは、射出成形において、例えばガラス繊維を充填したまたは鉱物を充填した成形材料の製造において欠点、例えば成形品における表面欠陥を生じる可能性がある。成形品への加工の間に、熱可塑性溶融物中のオリゴマー成分の増加したメルトフローに起因して、いわゆるバリが成形品の縁で生成する可能性がある。加えて、反応性末端基、例えば末端のSH及びCl基が高

(2)

そして硫化アルカリ及び/または硫化水素アルカリ水溶液と有機溶媒中の芳香族ジハロゲン化合物の溶液とを212℃を超える温度で混合することによって反応を実施し、反応溶液の水含量は0.02重量%を越えず、そして式(I)、(II)及び(III)に対応する未反応芳香族ハロゲン化合物を連続的にあるいは反応の終わりに反応混合物から除去することを特徴とする方法。

2) 抽出的及び熱酸化的前処理をさらに加えることなしに、ジクロロメタンによって抽出できるオリゴマーを2.1重量%以下しか含まないことを特徴とする、請求項1記載の方法によって製造されたポリアリーレンスルフィド。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、抽出できるオリゴマー成分の含量が減少した、高分子量の、随時分岐したポリアリーレンスルフィド、好ましくはポリフェニレンスルフィド(PPS)の製造方法に関する。それらは、極性有機溶媒中の硫化アルカリ及び/または硫化水素アルカリの芳香族ジハロゲン化合物との反応

-4-

い比率でポリマー中に存在する可能性があり、これは結果としてHClの脱離の増加及び成形の間の電解質含量の増加をもたらす可能性がある。

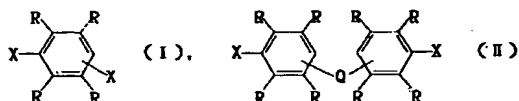
低分子量のオリゴマーを(例えば塩化メチレンによって)抽出することができることは、EP-A 2 15 259から知られている。

沈殿した固体ポリマーをまず反応媒体から分離しそして次に少なくとも50℃の温度で反応のために使用したのと同じ溶媒によって繰り返し洗浄することができることは、EP-A 240 016から知られている。同時にオリゴマー成分を抽出することができる。

得られるポリマーが塩化メチレンによって抽出できるオリゴマー成分を2.1重量%以下しか含まない方法によって、ポリアリーレンスルフィド、好ましくはポリフェニレンスルフィドを得ることができることがここに見い出された。それらは、均一な分子量(分子量分布曲線の最小の不均一性)を有しそして5ppm以下の無機塩素しか含まない。

本発明は、

a) 式(I) 及び/または(II)



〔式中、

Xは、ハロゲン、例えば塩素または臭素であり、

Rは、同一または異なっていてそして水素、 C_{1-20} アルキル、 C_{4-20} シクロアルキル、 C_{6-22} アリール、 C_{7-22} アルキルアリール及び C_{7-22} アリールアルキルを表すか；あるいはお互いにオルト位にある二つの置換基Rは、結合して芳香族、または3までのヘテロ原子、例えばN、OまたはSを含む複素環式環を生成し、そして

Qは、化学結合、二つの結合を有する基、例えば $-Ar-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-(CR_2)_n-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-Ar-CO-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-CO-NH-Ar-NH-CO-$ を表し、ここでR

-7-

c) 50~100モル%の硫化アルカリ、例えば硫化ナトリウムまたはカリウム、及び0~50モル%の硫化水素アルカリ、例えば硫化水素ナトリウムまたはカリウム

〔ここで(a+b):cのモル比は0.75:1~1.15:1そして好ましくは0.90:1~1.1:1である〕

からの、

d) 有機溶媒中での、随時触媒及び/または共溶媒の存在下での

高分子量の、随時分岐したポリアリーレンスルフィド、好ましくはポリフェニレンスルフィドの製造方法であって、

c)と有機溶媒d)のモル比は1:1.9~1:1.0の範囲内そして好ましくは1:1.8~1:1.3の範囲内であり、そして硫化アルカリ及び/または硫化水素アルカリ水溶液と有機溶媒中の芳香族ジハロゲン化合物の溶液とを212℃以上の温度で混合することによって反応を実施し、反応溶液の水含量は0.02重量%を越えず、そして式(I)、(II)及び(III)に対応す

(3)

は上で定義された通りであり、Arは二つの結合を有する C_{6-22} 芳香族基でありそしてmは1~24の整数である〕

に対応する一またはそれ以上の(ヘテロ)芳香族ジハロゲン化合物、及び

b) 式(I) 及び/または(II)の芳香族ジハロゲン化合物の和を基にして0~5モル%そして好ましくは0~1.25モル%の、式(III)



〔式中、

Arは、6~24の環原子を含む芳香族の、あるいは6~24の環原子を含みそして3までの環のC原子がヘテロ原子、例えばN、O、Sによって置換されていてよい複素環式の基であり、

Xは、ハロゲン、例えば臭素または塩素を表し、そして

nは、数3または4である〕

に対応する芳香族トリハロゲンまたはテトラハロゲン化合物、及び

-8-

る未反応芳香族ハロゲン化合物を連続的にあるいは反応の終わりに反応混合物から除去することを特徴とする、方法に関する。

本発明に従う使用に適した式(I)の芳香族ジハロゲン化合物の例は、1,4-ジクロロベンゼン、1,4-ジブロモベンゼン、1-ブロモ-4-クロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,3-ジブロモベンゼン、1-ブロモ-3-クロロベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロキシレン、1,4-ジクロロ-2-エチルベンゼン、1,4-ジブロモ-2-エチルベンゼン、1,4-ジクロロ-2,3,5,6-テトラメチルベンゼン、1,4-ジクロロ-2-シクロヘキシルベンゼン、2-ベンジル-1,4-ジクロロベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、2,4-ジクロロキシレン、2,4-ジクロロクメン、好ましくは1,4-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン及び2,5-ジクロロトルエンである。

本発明に従う使用に適した式(II)の芳香族ジハロゲン化合物の例は、4,4'-ジクロロジフェニル、4,4'-ジブロモジフェニル、4,4'-ジクロロベ

-9-

-10-

(4)

ンゾフェノン、3,3'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、1,4-ビス-(4'-クロロベンゾイル)-ベンゼン、1,4-ビス-(4'-クロロベンゾイル)-ベンゼン、好ましくは4,4'-ジクロロジフェニル、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン及び4,4'-ジクロロベンゾフェノンである。式(I)及び/または(II)に対応する芳香族ジハロゲン化合物は、個別にまたはお互いの混合物として使用してよい。

本発明に従う使用に適した式(III)の芳香族トリハロゲンまたはテトラハロゲン化合物の例は、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,3,5-トリクロロベンゼン、2,2',4,4'-テトラクロロジフェニル、2,2',4,4'-テトラクロロジフェニルスルフィド、1,3,5-トリクロロトリアジン、1,2,6-トリクロロナフタレン及びトリス-(4-クロロフェニル)-ベンゼンである。

硫化アルカリは、典型的な量でそして通常の方法で使用される。例えば、硫化水素物と水酸化ナトリウムまたはカリウムとから製造された硫化ナ

トリウム及びカリウムを使用することが可能である。それらは、硫化物1モルあたり1~9モルの水を含みそして溶解物(well)の形で、随時触媒と一緒に使用してよい。

適当な硫化水素物は、硫化水素ナトリウムまたはカリウムである。それらは、水酸化物及び硫化水素から製造してよい。それらはまた、硫化物と硫化水素とから製造してもよい。それらは1~4モルの水を含んでよい。

本発明に従う使用に適した有機溶媒は、非プロトン性溶媒、さらに特別にはN-アルキル化ラクタム、例えばN-メチルピロリドン、N-メチルピペリドン、N-イソプロピルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、二置換の環状尿素、例えばN,N-ジメチルピリミダゾリジノン(またN,N-ジメチルプロピレンウレアとしても知られている)、N,N'-ジメチルイミダゾリジノンである。これらの溶媒の沸点は、212℃~280℃の範囲内そして好ましくは212~242℃の範囲内である。温度範囲に到達するために、反応を、少し過剰の圧力(10³mbarまで)

-11-

下で実施してよい。

適当な共溶媒は、例えば、脂肪族C₁₋₁₂及び芳香族C₆₋₁₂カルボン酸のN,N-ジアルキルカルボン酸アミドであり、これらは、硫化物を基にして0.02~1モルの量で使用してよい。好ましい共溶媒は、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド及びN,N-ジメチルプロピオンアミドである。

適当な触媒は、このような目的のために典型的に使用される任意の物質、例えばアルカリ塩、例えばナトリウムまたはカリウムのフッ化物、リン酸塩、カルボン酸塩またはカブロン酸塩であり、これらは、典型的な量で、例えば5ドナー1モルあたり0.02~1.0モルの触媒の量で使用してよい。

本方法の実際の適用においては、溶媒、随時触媒及び/または共溶媒と一緒に、式(I)及び(II)及び/または(III)の芳香族ハロゲン化合物、そして水性硫化水素物及び/または硫化物を、反応混合物に同時にあるいは次々と添加してよい。反応混合物の温度は、212℃以上である。水は、共沸

-12-

的に留去される式(I)、(II)及び(III)の芳香族ハロゲン化合物の循環と共に自動的に除去される。反応混合物の水含量は、0~0.02重量%である。

反応時間は、広い範囲にわたって変動してよく、1時間以内と数日間との間、好ましくは1時間と48時間との間そしてさらに好ましくは2時間と18時間との間である。未反応の、式(I)、(II)及び(III)に対応する芳香族ハロゲン化合物は、反応混合物から、例えば蒸留によって除去される。

ポリアリーレンスルフィドは、例えば、冷却、濾過、そして最初はケトン、例えばアセトン、またはアルコール、例えばメタノール、エタノールまたはイソプロパノールによる反応混合物の洗浄によって分離される。残査を1部の残査に対して5~20部の水の比率で水中に懸濁させ、得られた懸濁液を、酸、例えば酢酸、塩酸、リン酸、硫酸によってpH1~5に調節し、そして次に中性まで水で洗浄する。

かくして製造されたポリアリーレンスルフィドは、2.1重量%以下の、ジクロロメタンで抽出で

-13-

-14-

きるオリゴマー成分しか含まない。それらは、均一な分子量を有しそして5ppm以下の無機塩素しか含まない。他では普通の酸化条件下での熱的後処理あるいは抽出方法による追加の精製の必要はない。

本発明に従って製造されたポリアリーレンスルフィドの、それらの分子量の尺度としての溶解粘度は、例えば、EP-A 14 024中に述べられた方法によって測定される。

抽出できる成分を測定するために、100gの乾燥したポリアリーレンスルフィドを800ml(=1.070g)の塩化メチレンによって二回抽出し、そして抽出物を濃縮しそして秤量する。反応の間に使用した溶媒の残査及び使用したモノマーの残査は、ガスクロマトグラフィーによって抽出物中で測定することができる。溶媒の蒸発そしてモノマーの重量による量の除去の後で残る残査が、オリゴマーの抽出できる量である。

分子量分布は、例えば、シリカゲルのカラム上の185℃でのN-メチルカプロラクタム中のポリア

(5) リーレンスルフィドの0.05重量%溶液の高温ゲルパーミューションクロマトグラフィーによって測定される。

ポリマーの不均一性 U_1 は、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の商と数1との間の差として定義される。

$$U_1 = \frac{M_w}{M_n} - 1$$

ポリアリーレンスルフィド中の無機塩素の含量は、例えば、銀滴定によって測定される。

その他の無機または有機オリゴマーまたはポリマー、顔料及び充填剤、例えばカーボンブラック、グラファイト、金属粉末、ガラス粉末、石英粉末、雲母、ガラス及び炭素繊維、またはその他の無機または有機材料の繊維、金属酸化物または金属硫化物の群からの標準的な無機充填剤、その他の添加物、例えば安定剤及び／または離型剤を、本発明に従って製造されたポリアリーレンスルフィドに添加してよい。

本発明に従って製造されたポリアリーレンスル

-15-

フィドまたはそれらの混合物は、押出成形、押出ブロー成形、射出成形またはその他の標準的な成形方法によって直接加工して、フィルム、成形品または繊維を生成してよい。得られた最終生成物は、典型的には、例えば、自動車部品、備品(fittings)、バルブ、ボールベアリング部品、電気部品、例えばスイッチ、電子基板、化学品及び風化に耐える部品、そして機械部品、例えばポンプのハウジング及びポンプのフライホイール、エッチング浴、シーリングのリング、事務機械の部品、通信装置、家庭用品などとして使用してよい。

本発明による方法によって製造されたポリマーは、好ましくは、電子部品、例えばトランジスタ、ダイオード及びマイクロチップの封入(encapsulation)のために使用される。

実施例1

1008.0g(7.937モル)のN-メチルカプロラクタム(NMC)及び588.0g(4.027モル)の1,4-ジクロロベンゼンを4リットルのタンク中に導入しそして214℃に加熱する。次に367.2gの水中の249.7g(3.2

-17-

-16-

01モル)の硫化ナトリウム、89.7g(1.602モル)の硫化水素ナトリウム及び4.0g(0.0426モル)のフェノール(=1,4-ジクロロベンゼンを基にして1モル%)の溶液(溶液の水含量=51.7重量%)を、213~217℃の反応混合物の温度で攪拌及び水の共沸的除去をしながら4時間の間にわたって導入する。モル硫黄ドナー(-4.803モル)とモル溶媒(=7.937モル)のモル比は1:1.653である。水と一緒に共沸的に留去される1,4-ジクロロベンゼンを連続的に反応器に返す。反応混合物のサンプルを1、2、3及び4時間後に取りそして水含量をK.フィッシャー法によって塩化メチレン懸濁液中で測定する。水含量は常に0.01重量%以下である。

次に反応混合物の温度を増す。反応混合物をさらに8時間還流するとその間にその温度は240℃に増加する。次に50mlのN-メチルカプロラクタム及び24.5gの1,4-ジクロロベンゼンを留去する。反応混合物を7kgのイソプロパノール中で攪拌して沈殿させ、塩及びポリマーを濾別し、生成物を3kgのイソプロパノールで洗浄して溶媒、N-メチル

-18-

カプロラクタムを除去し、残渣を3kgの水の中に懸濁しそして懸濁液を70%硫酸によってpH2に酸性化する。ポリマーを濾別し、電解質がなくなるまで水で洗浄しそして真空中で(圧力50mbar)120℃で12時間乾燥する。収量:398.9g(=使用されたジクロロベンゼンを基にして95.7%)。塩化メチレンで抽出できる成分の重量%、熔融粘度、無機C1含量及び不均一性U₁の値を、表1中に比較的に示す。

実施例2

972.0g(7.653モル)のN-メチルカプロラクタム及び882.0g(6.041モル)の1,4-ジクロロベンゼンを実施例1において述べたような反応器中に窒素下で導入しそして213℃に加熱する。673.2gの水中の374.6g(4.803モル)の硫化ナトリウム、134.5g(2.402モル)の硫化水素ナトリウム及び4.5g(0.048モル)のフェノール(=1,4-ジクロロベンゼンを基にして0.75モル%)の140℃に加熱された溶液(溶液の水含量=56.7重量%)を、213~219℃の反応温度で攪拌及び水の共沸的除去をしながら5時間の

-19-

下で導入しそして213℃に加熱する。次に673.2gの水中の374.6g(4.803モル)の硫化ナトリウム、134.5g(2.402モル)の硫化水素ナトリウム及び2.8g(0.030モル)のフェノール(=1,4-ジクロロベンゼンを基にして0.47モル%)の140℃に加熱された溶液(溶液の水含量=56.7重量%)を、213~220℃の反応温度で攪拌及び水の共沸的除去をしながら5時間の間にわたって導入する。以後の手順は実施例2において述べたようである。

モル硫黄ドナー(7.205モル)とモル溶媒(7.653モル)の比は1:1.062である。2、4及び6時間後に取った反応混合物のサンプルにおいて、0.01重量%以下の水含量が測定される。

40mlのN-メチルカプロラクタム及び22gの1,4-ジクロロベンゼンを反応の終わりにかけて留去する。実施例2におけるような後処理をすると、62.8gのポリフェニレンスルフィド(使用された1,4-ジクロロベンゼンを基にして96.2%の収率)が得られる。表1は測定したその他の値を含む。

比較例1

(6)

間にわたって導入しそして水と一緒に共沸的に留去される1,4-ジクロロベンゼンを連続的に反応混合物に返す。反応混合物のサンプルを1、2、4及び5時間後に取り。サンプルの水含量は0.01重量%以下である。モル硫黄ドナー(7.205モル)とモル溶媒(7.653モル)の比は1:1.062である。

反応混合物の温度を1時間の間にわたって230℃に増す。次に反応混合物をさらに8時間還流し、その後で50mlのN-メチルカプロラクタム及び26.2gの1,4-ジクロロベンゼンを留去すると、反応混合物は242℃の温度に達する。ポリマーを実施例1において述べた方法によって単離する。ポリフェニレンスルフィドが631g(使用されたジクロロベンゼンを基にして96.7%の収率に対応する)の量で得られる。測定したその他の値を、表1中に比較的に示す。

実施例3

972.0g(7.653モル)のN-メチルカプロラクタム及び882.0g(6.041モル)の1,4-ジクロロベンゼンを実施例1において述べたような反応器中に窒素

-20-

(本発明との直接比較のための変形例)

1382.4g(10.855モル)のN-メチルカプロラクタム及び470.4g(3.222モル)の1,4-ジクロロベンゼンを実施例1において述べたような4リットルのタンク中に導入しそして214℃に加熱する。次に293.8gの水中の199.8g(2.562モル)の硫化ナトリウム、71.8g(1.282モル)の硫化水素ナトリウム及び3.0g(0.032モル)のフェノール(=1,4-ジクロロベンゼンを基にして1モル%)の溶液(溶液の水含量=51.7重量%)を、214~220℃の反応温度で攪拌及び水の共沸的除去をしながら4時間の間にわたって導入する。以後の手順は実施例1において述べたようである。

モル硫黄ドナー(3.844モル)とモル溶媒(10.855モル)の比は1:2.84である。1、2、3及び5時間後に取った反応混合物のサンプルにおいて、0.1%以下の水含量が測定される。

50mlのN-メチルカプロラクタム及び13.8gの1,4-ジクロロベンゼンを反応の終わりにかけて留去する。実施例1におけるような後処理をすると、

-21-

-22-

335.8gのポリフェニレンスルフィド(使用された1,4-ジクロロベンゼンを基にして96.5%の収率)が得られる。表1は測定したその他の値を示す。

比較例 2

(本発明との直接比較のための変形例)

EP-A 240 016の実施例 4を4リットルの攪拌したオートクレーブ中で複製した。

計り込んだ量:

218.4g(2.8モル)の硫化ナトリウム、3.46g(0.0865モル)の水酸化ナトリウム、840.0g(7.706モル)のN-メチルピロリドン(NMP)、148.3gの水。

312gの水溶性NMP(145gの水を含む)の蒸留による脱水の後で、411.6g(2.819モル)の1,4-ジクロロベンゼン、0.5g(2.75モル)の1,2,4-トリクロロベンゼン及び140.0g(1.284モル)のNMPを170℃で添加する。以後の手順はEP-OS 240 016の実施例 4におけるようであり、後処理もまた同じ方法で実施する。硫黄ドナー(2.8モル)と溶媒(7.458モル)のモル比はこの場合1:2.66である。ポリフェニレンスルフィドは295.3g(使用された1,4-ジ

(7) ロロベンゼンを基にして97%の収率)の量で得られる。表1は測定した値を示す。

比較例 2に従って得られたポリフェニレンスルフィドの熔融粘度は、EP-A 240 016(EP-A 240 016の実施例 1における熔融粘度を測定するために使用された方法を参照)におけるようにして260℃での空気中の熱処理の後では測定しなかった。何故ならば、この方法は、結果としてオリゴマーの橋かけ結合に起因する分子量の増加をもたらすからである。本発明による実施例 1~3及び比較例 1及び3との比較のために、熔融粘度は、120℃で窒素下での乾燥(12時間、50mbar真空)の後で測定し、ポリマーの性質が偽りなしに比較できるようにした。従って、塩化メチレンによって抽出できる成分の重量比率もまたEP-A 240 016の実施例 4の1.3重量%より明らかに高い。何故ならば、抽出できる成分を減らす、低分子量オリゴマー成分の部分的な熱酸化的橋かけ結合がここでは避けられるからである(表1参照)。

比較例 3

-23-

(本発明との直接比較のための変形例)

EP-A 215 259の実施例 1を複製した。硫黄ドナー(4.8モル)と溶媒(2000ml)のNMC = 2000g = 15.748モル)のモル比は1:3.28である。

本出願の実施例 1におけるような後処理をする、451.4gのポリフェニレンスルフィド(使用された1,4-ジクロロベンゼンを基にして95%の収率に対応する)が得られる。

表1は測定したその他の値を示す。

実施例	表 1 熔融粘度 η _m (Pa.s), Cl(ppm) 360℃	無機抽出成分 ¹⁾ (重量%)	抽出できる成分 ¹⁾ (重量%)	U ₁ =Mw-1 Mn	モル硫黄 ドナー モル溶媒
1	40	< 5	2.1	3.52	1:1.653
2	58	< 5	1.9	2.82	1:1.062
3	80	< 5	1.8	3.02	1:1.062
比較例1	44	< 5	3.8	4.28	1:2.83
比較例2	6	540	2.8	4.62	1:2.66
比較例3	22	< 5	4.1	4.74	1:3.28

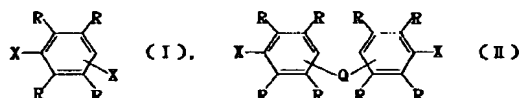
¹⁾ クロマトグラフィー分析(HPLC)は、問題の成分が環状フェニレンスルフィドオリゴマーであることを示す。

-25-

-24-

本発明の主なる特徴及び題意は以下の通りである。

1) a)式(I)及び/または(II)



[式中、

Xは、ハロゲン、例えば塩素または臭素であり、

Rは、同一または異なっていてそして水素、C₁₋₁₀アルキル、C₁₋₁₀シクロアルキル、C₆₋₁₀アリール、C₁₋₁₀アルキルアリール及びC₇₋₁₀アリールアルキルを表すか；あるいはお互いにオルト位にある二つの置換基Rは、結合して芳香族、または3までのヘテロ原子、例えばN、OまたはSを含む複素環式環を生成し、そして

Qは、化学結合、二つの結合を有する基、例えば-Ar-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-(CR₂)_n-、-CO-、

-26-

$-CO-Ar-CO-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-CO-NH-Ar-NH-CO-$ を表し、ここでRは上で定義された通りであり、Arは二つの結合を有するC₆₋₂₄芳香族基でありそしてmは1~24の整数である]

に対応する一またはそれ以上の(ヘテロ)芳香族ジハロゲン化合物、及び

- b) 式(I)及び/または(II)の芳香族ジハロゲン化合物の和を基にして0~5モル%そして好ましくは0~1.25モル%の、式(III)



[式中、

Arは、6~24の環原子を含む芳香族の、あるいは6~24の環原子を含みそして3までの環のC原子がヘテロ原子、例えばN、O、Sによって置換されていてよい複素環式の基であり、

Xは、ハロゲン、例えば臭素または塩素を表し、そして

nは、数3または4である]

-27-

て反応を実施し、反応溶液の水含量は0.02重量%を越えず、そして式(I)、(II)及び(III)に対応する未反応芳香族ハロゲン化合物を連続的にあるいは反応の終わりに反応混合物から除去することを特徴とする、方法。

2) 該有機溶媒としてN-メチルピロリドンを使用することを特徴とする、上記1に記載の方法。

3) 該有機溶媒としてN-メチルカプロラクタムを使用することを特徴とする、上記1に記載の方法。

4) 該有機溶媒としてN,N'-ジメチルプロピレンウレアを使用することを特徴とする、上記1に記載の方法。

5) 式(I)の該芳香族ジハロゲン化合物として1,4-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン及び/または2,5-ジクロロトルエンを使用することを特徴とする、上記1に記載の方法。

6) 式(II)の該芳香族ハロゲン化合物として4,4'-ジクロロジフェニル、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン及び/または4,4'-ジクロロベンゾ

-29-

(8)

に対応する芳香族トリハロゲンまたはテトラハロゲン化合物、及び

- c) 50~100モル%の硫化アルカリ、例えば硫化ナトリウムまたはカリウム、及び0~50モル%の硫化水素アルカリ、例えば硫化水素ナトリウムまたはカリウム

[ここで(a+b):cのモル比は0.75:1~1.15:1そして好ましくは0.90:1~1.1:1である]

からの、

- d) 有機溶媒中での、随時触媒及び/または共溶媒の存在下での

高分子量の、随時分岐したポリアリーレンスルフィド、好ましくはポリフェニレンスルフィドの製造方法であって、

c)と有機溶媒d)のモル比は1:1.9~1:1.0の範囲内そして好ましくは1:1.8~1:1.3の範囲内であり、そして硫化アルカリ及び/または硫化水素アルカリ水溶液と有機溶媒中の芳香族ジハロゲン化合物の溶液とを212℃以上の温度で混合することによ

-28-

フェノンを使用することを特徴とする、上記1に記載の方法。

7) 硫化アルカリ及び/または硫化水素アルカリ水溶液が212℃以上の温度で反応溶液中に導入されている限りそして反応混合物からの水の同様の共沸的な除去が続く限り、水と一緒に共沸的に除去される式(I)、(II)及び/または(III)の芳香族ポリハロゲン化合物を反応混合物に連続的に戻すことを特徴とする、上記1に記載の方法。

8) さらに抽出的及び熱酸化的前処理を加えることとなして、ジクロロメタンによって抽出できるオリゴマーを2.1重量%以下しか含まないことを特徴とする、上記1に記載の方法によって製造されたポリアリーレンスルフィド。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小田 島 平 吉



-30-

第1頁の続き

⑦発明者

ボルフガング・リュセ
ラー

ドイツ連邦共和国デー4150クレーフェルト 1・バルトホー
フシュトラッセ 121